

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-25460

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

|                           |       |        |                |        |
|---------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 序内整理番号 | F I            | 技術表示箇所 |
| C 0 9 J 153/00            | J D J |        | C 0 9 J 153/00 | J D J  |
| // C 0 8 F 293/00         | M R C |        | C 0 8 F 293/00 | M R C  |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

|              |                  |          |   |
|--------------|------------------|----------|---|
| (21) 出願番号    | 特願平9-42524       | (71) 出願人 | 000002174<br>積水化学工業株式会社<br>大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 |
| (22) 出願日     | 平成9年(1997) 2月26日 | (72) 発明者 | 寺地 信治<br>京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内          |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平8-112517      | (72) 発明者 | 宮下 拓<br>京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内           |
| (32) 優先日     | 平8(1996) 5月7日    | (72) 発明者 | 福岡 正輝<br>京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内          |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)         |          |   |

(54) 【発明の名称】 アクリル系粘着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐久性に優れるとともに、粘着性及び凝集力の両者に優れたアクリル系粘着剤組成物を提供する。

【解決手段】 小角X線散乱法で測定される平均慣性半径が50～3000オングストロームであるブロック共重合体(I)からなるアクリル系粘着剤組成物であって、上記ブロック共重合体(I)は、一般式(A-B) a-A、一般式(B-A) b-B、一般式(A-B) c、一般式(A-B) m-X、及び一般式A o-T-B pで表されるブロック共重合体の群から選ばれる1種以上のブロック共重合体である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 小角X線散乱法で測定される平均慣性半径が50～3000オングストロームであるブロック共重合体(I)からなるアクリル系粘着剤組成物であって、

上記ブロック共重合体(I)は、一般式(A-B)a-A、一般式(B-A)b-B、一般式(A-B)c、一般式(A-B)m-X、及び一般式A○-T-Bpで表されるブロック共重合体の群から選ばれる1種以上のブロック共重合体であることを特徴とするアクリル系粘着剤組成物。式中、Aはビニル系重合体又はビニル系共重合体を表す。Bはアルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる重合体又はアルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる共重合体を表す。Xは複数個の共重合体(A-B)を結合することのできる化合物残基、TはAとBとを結合することのできる化合物残基を表す。mは3～30の整数を表し、a、b、cは同一又は異なって1～10の整数を表す。○、pは同一又は異なって1以上の整数を表し、○+p=3～30の関係にある。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクリル系粘着剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】粘着テープ若しくは粘着シート、又は、感圧接着の粘着剤層としては、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレンゴム等を主成分とし、粘着付与樹脂、軟化剤、充填剤等を配合したゴム系粘着剤組成物が知られている。また、アクリル酸エステルとアクリル酸等の極性モノマーとを共重合したアクリル系粘着剤組成物も広く用いられている。

【0003】ゴム系粘着剤組成物は、比較的多くの種類の被着体に対して粘着可能である。しかし、主成分のジエン部分の二重結合のために、耐候性、耐熱性、熱安定性等の耐久性に乏しく、また、粘着特性のバランスを確保するために、軟化剤、粘着付与樹脂等を多量に添加する必要があるので、凝集力が不十分である。

【0004】アクリル系粘着剤組成物は、耐候性に優れているので、近年多くの用途に用いられている。しかしながら、アクリル系粘着剤組成物は、重合技術や溶液塗工における技術上の問題から、その分子量が制約されるので、粘着性に優れたものを得ることは可能であるが、凝集力の大きいものを得ることができない。

【0005】粘着剤組成物の凝集力を向上させる方法としては、組成物を構成する重合体の分子間に架橋を施す方法が一般的である。分子間に架橋を施す方法としては、イソシアネート化合物等の架橋剤を使用する方法や、UV、電子線等の放射線により化学結合を形成させる方法等が知られている。しかしながら、分子間に架橋

を施す方法は、粘着剤組成物の凝集力を向上させることはできるが、粘着性の低下が起こるので、凝集力と粘着性とをバランスさせることが非常に困難である。

【0006】粘着剤組成物の粘着性を向上させるために、粘着付与樹脂を添加することが行われる。しかしながら、粘着付与樹脂を添加すると、タック、特に低温タックが低下し、また、添加する粘着付与樹脂の軟化点や添加量等によって、凝集力の低下を招くおそれがある。

【0007】このような問題を解決するために、種々の粘着付与樹脂が提案されている。例えば、特開平3-281587号公報には、粘着付与樹脂として、水酸基価が50～100である樹脂酸エステルが開示されている。

【0008】しかしながら、このような粘着付与樹脂を用いても、粘着性と凝集力の両者を高いレベルで両立させることはできない。

【0009】また、溶剤型接着剤やホットメルト型接着剤として用いられるアクリル系接着剤組成物についても、上述の粘着剤組成物の場合と同様に、接着性と凝集力の両者を高いレベルで両立させることは、いまだ達成されていない。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、耐久性に優れるとともに、粘着性及び凝集力の両者に優れたアクリル系粘着剤組成物を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明のアクリル系粘着剤組成物は、小角X線散乱法で測定される平均慣性半径が50～3000オングストロームであるブロック共重合体(I)からなるアクリル系粘着剤組成物であって、上記ブロック共重合体(I)は、一般式(A-B)a-A、一般式(B-A)b-B、一般式(A-B)c、一般式(A-B)m-X、及び一般式A○-T-Bpで表されるブロック共重合体の群から選ばれる1種以上のブロック共重合体であることを特徴とするものである。

【0012】式中、Aはビニル系重合体又はビニル系共重合体を表す。Bはアルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる重合体又はアルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる共重合体を表す。Xは複数個の共重合体(A-B)を結合することのできる化合物残基、TはAとBとを結合することのできる化合物残基を表す。mは3～30の整数を表し、a、b、cは同一又は異なって1～10の整数を表す。○、pは同一又は異なって1以上の整数を表し、○+p=3～30の関係にある。以下に本発明を詳述する。

【0013】本発明のアクリル系粘着剤組成物にはブロック共重合体(I)が配合される。上記ブロック共重合体(I)は、一般式(A-B)a-A、一般式(B-

A) b-B、一般式(A-B)c、一般式(A-B)m-X、及び一般式A-o-T-Bpで表されるブロック共重合体からなる群より選ばれる1種以上のブロック共重合体が、少なくとも1個のAもしくはBを介して結合されたものである。

【0014】本発明においては、上記ブロック共重合体(I)の重量平均分子量は1万~200万が好ましい。1万未満であると凝集力と粘着性とのバランスをとるのが困難であり、200万を超えると粘度が高くなり、塗工工程での生産性が悪化する。より好ましい重量平均分子量は3万~150万であり、更に好ましくは5万~120万である。

【0015】本発明においては、上記ブロック共重合体(I)の小角X線散乱法で測定される平均慣性半径は50~3000オングストロームである。50オングストローム未満であると良好な粘着性が発現せず、3000オングストロームを超えると十分な凝集力を得ることができないので、上記範囲に限定される。好ましくは100~2000オングストロームである。

【0016】上記平均慣性半径は、上記ブロック共重合体(I)にX線を照射し、透過したX線の散乱強度の散乱角度依存性を測定し、Guinierプロットとして知られる方法に基づき、 $\{\log(\text{光の強度})\} \text{ vs. } \{4\pi/(\text{光の波長}) \times \sin(\text{散乱角度}/2)\}^2$ のプロットから、傾きが負の範囲において直線回帰を行い、 $(3 \times \text{傾き})^{1/2}$ を計算することにより求めることができる。上記方法は、例えば、秋山三郎、井上隆、及び、西敏夫共著、シーエムシー社刊行の「ポリマーブレンド」にその記載がある。

【0017】上記散乱強度の散乱角度依存性の測定は、例えば、RINT-1400(リガク社製)等の小角X線散乱測定装置を用いて実施することができる。

【0018】上記一般式(A-B)a-A、一般式(B-A)b-B、一般式(A-B)c、一般式(A-B)m-X、及び一般式A-o-T-Bpで表されるブロック共重合体は、Aで表されるブロックとしてビニル系重合体又はビニル系共重合体を有する。

【0019】上記ビニル系重合体及び上記ビニル系共重合体を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、例えば、スチレン、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 $\alpha$ -メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルアルコール、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのうち、凝集力向上の点で、スチレン、メチルメタクリレートが好ましい。これらを、単独で使用するにより、ビニル系重合体とす

ることができ、2種以上を併用することにより、ビニル系共重合体とすることができる。

【0020】本発明においては、上記ビニル系重合体及び上記ビニル系共重合体としては、アクリル酸エステルを主成分としないものが好ましい。アクリル酸エステルが主成分であると、優れた凝集力を発揮しにくくなる。

【0021】上記ビニル系重合体及び上記ビニル系共重合体のT<sub>g</sub>は、20℃以上が好ましい。20℃未満であると、優れた凝集力及び粘着性を発揮しにくくなる。

【0022】一般式(A-B)a-A、一般式(B-A)b-B、一般式(A-B)c、一般式(A-B)m-X、及び一般式A-o-T-Bpで表されるブロック共重合体は、Bで表されるブロックとしてアルキル基の炭素数が1~12のアルキル(メタ)アクリレートからなる重合体又はアルキル基の炭素数が1~12のアルキル(メタ)アクリレートからなる共重合体を有する。

【0023】上記アルキル基の炭素数が1~12のアルキル(メタ)アクリレートからなる重合体及び上記アルキル基の炭素数が1~12のアルキル(メタ)アクリレートからなる共重合体を構成するアルキル基の炭素数が1~12のアルキル(メタ)アクリレートとしては特に限定されず、例えば、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、i-ノニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらを、単独で使用するにより、アルキル基の炭素数が1~12のアルキル(メタ)アクリレートからなる重合体とすることができ、2種以上を併用することにより、アルキル基の炭素数が1~12のアルキル(メタ)アクリレートからなる共重合体とすることができる。

【0024】上記アルキル基の炭素数が1~12のアルキル(メタ)アクリレートからなる重合体及び上記アルキル基の炭素数が1~12のアルキル(メタ)アクリレートからなる共重合体のT<sub>g</sub>は、0℃以下が好ましい。0℃を超えると、タック力が不足し、低温接着性が低下する。

【0025】上記アルキル基の炭素数が1~12のアルキル(メタ)アクリレートからなる重合体又は上記アルキル基の炭素数が1~12のアルキル(メタ)アクリレートからなる共重合体においては、上記アルキル基の炭素数が1~12のアルキル(メタ)アクリレートに、粘着性と接着力とのバランスを更に向上させるために、必要に応じて、極性モノマーを共重合させることができる。上記極性モノマーとしては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を併用することができる。

【0026】上記極性モノマーの添加量は、アルキル基の炭素数が1~12のアルキル(メタ)アクリレート100重量部に対して15重量部以下が好ましい。15重量部を超えると、タック力が不足し、低温接着性が低下する。

【0027】一般式(A-B)a-A、一般式(B-A)b-B、一般式(A-B)c、一般式(A-B)m-X、及び一般式A-o-T-Bpで表されるブロック共重合体のいずれにおいても、上記ビニル系重合体又は上記ビニル系共重合体の含有量は3~50重量%が好ましい。3重量%未満であると凝集力が低下し、50重量%を超えると粘着性を発現させることが困難になる。より好ましくは5~40重量%である。

【0028】本発明においては、上記一般式(A-B)a-A、一般式(B-A)b-B、一般式(A-B)c、一般式(A-B)m-X、及び一般式A-o-T-Bpで表されるブロック共重合体のいずれも、上記Aで表されるブロックと上記Bで表されるブロックとは、実質的に互いに異なるものである。例えば、上記Aで表されるブロックが2種以上のモノマーよりなる共重合体であり、上記Bで表されるブロックが1種類のモノマーよりなる重合体である場合、上記Aで表されるブロックが1種類のモノマーよりなる重合体であり、上記Bで表されるブロックが2種以上のモノマーよりなる共重合体である場合、上記Aで表されるブロック及び上記Bで表されるブロックが共に2種以上のモノマーよりなる共重合体であって、構成モノマーが異なる場合、上記Aで表されるブロック及び上記Bで表されるブロックが共に1種類のモノマーよりなる重合体であって、構成モノマーが異なる場合等が挙げられる。

【0029】上記一般式(A-B)a-A、一般式(B-A)b-B、及び一般式(A-B)cで表されるブロック共重合体において、a、b、cは同一又は異なって1~10の整数である。10を超えると粘度が上昇し、基材への塗工性が悪くなるので上記範囲に限定される。好ましくは1~8である。

【0030】前記一般式(A-B)m-X、及び一般式A-o-T-Bpで表されるブロック共重合体において、mは3~30の整数を表し、o、pは同一又は異なって1以上の整数を表し、o+p=3~30の関係にある。

【0031】本発明においては、上記一般式(A-B)a-Aで表されるブロック共重合体、上記一般式(B-A)b-Bで表されるブロック共重合体、及び、上記一般式(A-B)cで表されるブロック共重合体の構造としては特に限定されず、例えば、直鎖状構造であってもよく、星型構造であっても、又、櫛型構造であってもよい。

【0032】しかしながら、櫛型構造を得るためにマクロモノマーを用いることは好ましくない。これはマクロモノマーの製造過程に由来するものであり、以下の3つ

が問題点として挙げられる。

(1) マクロモノマー自体に副反応生成物としての2量体が存在しているため、重合工程でゲルが発生するという問題があり、ゲル化を抑制するためにマクロモノマーの配合量を低減すると、必然的に目的の性能が得られない。

(2) 高分子量の枝を有する櫛型構造の共重合体を得るためにマクロモノマーの分子量を数万以上にしようとすると、付加重合に必要な末端反応基の導入が困難となり、多量に副生成する未反応オリゴマーのために所望の物性が得られなくなる。

(3) マクロモノマーは一般にアニオン重合で合成されるので、使用できるモノマーの種類が限定され、特に極性基を少量しか導入できないので設計自由度が狭くなるという欠点もある。

【0033】前記X及びTで表される化合物残基としては特に限定されず、例えば、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、ジペンタエリスリトールヘキサキスチオグリコレート、ジペンタエリスリトールヘキサキスチオプロピオネート等の多価メルカプタン；四塩化スズ、四塩化珪素等の多官能性カップリング剤；さらに、2,2-Bis(4,4-di-t-butylperoxy cyclohexyl)propane、Poly(Azeloxyperoxide)、Poly(2,5-Dimethyl-2,5-Diperazolate)、1,1-di-t-Butylperoxy-2-Methylcyclohexaneなどの多官能性過氧化物、t-Butylperoxy Allyl Carbonate、t-Butylperoxy Vinyl Carbonateなどの過酸化化合物等の多官能性カップリング剤等が挙げられる。

【0034】上記ブロック共重合体(I)の合成方法としては特に限定されず、例えば、リビング重合法、反応性の異なる開始点を有する開始剤を用いる方法、1分子中に反応性基と開始点とを有する開始剤を用いる方法、紫外線重合法等を採用することができる。

【0035】上記リビング重合法によれば、リビング重合性の開始剤を用いて、例えば、先ず、上記ビニル系モノマー又は上記アルキル基の炭素数が1~12のアルキル(メタ)アクリレートのいずれか一方の重合を行い、上記Aで表されるブロック又は上記Bで表されるブロックの重合が完結した時点で、他の重合体又は共重合体を構成するモノマーを添加し、成長鎖末端に更に続けて重合反応を行い、上記B又は上記Aで表されるブロックの重合を行うことができる。

【0036】上記リビング重合法としては特に限定されず、例えば、N, N, N', N'-テトラエチルリチウ

ムジスルフィド、ペンジル-N、N-ジエチルジチオカルバメート、p-キシレンビス(N、N-ジエチルジチオカルバメート)等のイニファータを開始剤として用いる方法；有機ランタノイド化合物を開始剤として用いる方法；アルキルリチウム等を開始剤として用いるアニオン重合法；シリルケテンアセタール等を開始剤として用いるグルーフトランスファー法；メタルフリーリビングアニオン法；リビングラジカル法等の公知の各手法を採用することができる。

【0037】上記反応性の異なる開始点を有する開始剤を用いる方法としては特に限定されず、例えば、ラジカル発生温度の異なるパーオキシサイド基を少なくとも2つ有する開始剤を用いる方法、ラジカル発生機構の異なるパーオキシサイド基を少なくとも2つ有する開始剤を用いる方法等を採用することができる。

【0038】上記ラジカル発生温度の異なるパーオキシサイド基を少なくとも2つ有する開始剤を用いる方法は、低温側開始点から、上記ビニル系モノマー又は上記アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレート20のいずれか一方の重合を開始させ、上記A又は上記Bで表されるブロックの重合を開始させた後、高温側開始点から、他の重合体又は共重合体を構成するモノマーの重合を開始させることにより、上記Bで表されるブロック又は上記Aで表されるブロックの重合を行うことができる。

【0039】上記ラジカル発生機構の異なるパーオキシサイド基を少なくとも2つ有する開始剤を用いる方法によれば、例えば、一方の開始点に還元剤を用いてラジカルを発生させて、上記ビニル系モノマー又は上記アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレート30のいずれか一方の重合を開始させ、上記Aで表されるブロック又は上記Bで表されるブロックの重合を開始させた後、温度を上げて他方の開始点から、他の重合体又は共重合体を構成するモノマーの重合を開始させて、上記Bで表されるブロック又は上記Aで表されるブロックの重合を行うことができる。

【0040】具体的には、例えば、上記アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートと、一分子中に2つ以上のパーオキシサイド基を有するラジカル重合開始剤を、設定された温度レベル1で加熱反応させて上記アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる重合体又は上記アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる共重合体を重合し、次いで、上記ビニル系モノマーを加え、上記温度レベル1より高温に設定された温度レベル2で加熱反応させることにより、上記一般式(A-B)cで表されるブロック共重合体を合成することができる。

【0041】1分子中に反応性基と開始点とを有する開始剤を用いる方法は特に限定はなく、例えば、1分子中

にパーオキシサイド基とビニル基とを少なくとも1つずつ有する開始剤(D)を用いる方法などを採用できる。1分子中にパーオキシサイド基とビニル基とを少なくとも1つずつ有する開始剤(D)を用いる方法は、前記と異なる光開始剤あるいは低温活性を有する開始剤によって、ビニル系モノマー又はアルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートと開始剤(D)のビニル基部分を共重合させ、ブロックA又はブロックBを重合させた後、開始剤(D)のパーオキシサイド基によって他のブロックを構成するモノマーの重合を行うことにより、ブロックA又はブロックBの重合を行うことができる。

【0042】上記紫外線重合法によれば、例えば、先ず、上記アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートと、N、N-ジエチルジチオカルバメートを混合し、反応容器内を窒素バージした後、紫外線(UV)ランプにて、UV照射して上記アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる重合体又は上記アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる共重合体を重合させ、次いで、上記ビニル系モノマーを加え、更にUV照射して上記ビニル系重合体又は上記ビニル系共重合体を重合させることにより、上記一般式(A-B)a-Aで表されるブロック共重合体を合成することができる。

【0043】上記一般式(A-B)m-Xで表されるブロック共重合体は、例えば、A-B-なるリビングブロック共重合体を、多官能性カップリング剤によりカップリングさせることにより合成することができる。

【0044】上記一般式A<sub>o</sub>-X-B<sub>p</sub>で表されるブロック共重合体は、例えば、上記ビニル系モノマー又は上記アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートのいずれか一方を、多価メルカプタンの存在下、メルカプト基を発端としてラジカル重合を開始させ、上記Aで表されるブロック又は上記Bで表されるブロックの重合を開始させた後、ラジカル重合による生成物の存在下に、他の重合体又は共重合体を構成するモノマーのラジカル重合を開始させて、上記Bで表されるブロック又は上記Aで表されるブロックの重合を行うことにより合成することができる。

【0045】その他の方法としては、例えば、上記ビニル系重合体であってアゾ基を有するもの若しくは上記ビニル系共重合体であってアゾ基を有するもの、又は、上記アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる重合体であってアゾ基を有するもの若しくは上記アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる共重合体であってアゾ基を有するものを重合し、上記アゾ基を開始点として、他の重合体又は共重合体を構成するモノマーを重合させる方法等を採用することができる。

【0046】また、予め通常のラジカル重合等で上記ビ

ニル系重合体又は上記ビニル系共重合体、及び、上記アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる重合体又は上記アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる共重合体を重合した後、これらを混合して紫外線、電了線、放射線等を照射することにより、上記ビニル系重合体又は上記ビニル系共重合体と、上記アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる重合体又は上記アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる共重合体とをブロック重合させる方法等を採用することもできる。

【0047】本発明においては、上記アクリル系粘着剤組成物に、必要に応じてブロックA及びブロックBを構成するモノマーからなるランダム共重合体及び単独重合体が含まれてもよい。

【0048】本発明のアクリル系粘着剤組成物には、必要に応じて粘着性能を損なわない範囲で、更に、架橋剤、粘着付与樹脂、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、カルボン酸金属塩等を添加することができる。

【0049】上記架橋剤としては特に限定されず、例えば、N, N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-アジリジンカルボアミド)、N, N'-ジフェニルメタン-1, 6-ビス(1-アジリジンカルボアミド)、トリメチロールトリβ-アジリジンプロピオネート等の2官能以上のアジリジン化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート付加物等のイソシアネート系化合物；N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン等のエポキシ樹脂；アルキルエーテル化メラミン樹脂；多価金属塩；金属キレート；1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサ이드変成トリアクリレート等の2官能以上の(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0050】上記粘着付与樹脂としては特に限定されず、例えば、C5系(水添)石油樹脂、C9系(水添)石油樹脂、(水添)ロジン樹脂、(水添)ロジンエステル樹脂、(水添)テルペン樹脂、(水添)テルペンフェノール樹脂、(水添)クマロンインデン樹脂、不均化ロジン樹脂、不均化ロジンエステル樹脂、重合ロジン樹脂、重合ロジンエステル樹脂等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を併用することができる。

【0051】上記充填剤としては特に限定されず、例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、マイカ、タルク等が挙げられる。

【0052】上記酸化防止剤としては特に限定されず、例えば、フェノール系のもの、アミン系のもの等が挙げられる。

【0053】上記紫外線吸収剤としては特に限定されず、例えば、ベンゾトリアゾール系のもの等が挙げられる。

【0054】上記カルボン酸金属塩としては特に限定されず、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、パルミチン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0055】本発明においては、小角X線散乱法により測定される平均慣性半径を50～3000オングストロームの範囲とすることにより、特に、上記Aで表されるブロックが疑似架橋による相構造に基づく十分な凝集力を発現するようになる。更に、加熱することにより上記疑似架橋が可逆的に崩壊して溶融し、低粘度化する。このため、本発明の組成物は無溶剤での塗工が可能であり、乾燥工程の省略等の工程の簡略化が可能である。

【0056】また、上記Bで表されるブロックは、アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる重合体又はアルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる共重合体であるので、低温での優れた粘着性や接着性の設計が可能である。従って、本発明のアクリル系粘着剤組成物は、低温から高温にいたる温度範囲において、粘着性又は接着性、及び、凝集性に優れ、また、アクリル系の組成物であるので、耐久性にも優れている。

【0057】本発明のアクリル系粘着剤組成物は、上記ブロック共重合体(I)を主成分とするものであるので、上記ブロック共重合体(I)を構成する上記ビニル系重合体又は上記ビニル系共重合体、及び、上記アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる重合体又は上記アルキル基の炭素数が1～12のアルキル(メタ)アクリレートからなる共重合体の特性を変えることにより、種々の物性を有する粘着剤や接着剤とすることができる。

【0058】本発明のアクリル系粘着剤組成物は、例えば、粘着テープ、粘着シート等の粘着剤層等として好適に用いることができる。上記粘着テープ又は上記粘着シートは、例えば、本発明のアクリル系粘着剤組成物を、基材の片面又は両面に塗布して粘着剤層を形成させることにより得ることができる。

【0059】上記塗布の方法としては特に限定されず、例えば、溶剤に溶解させた後、ロール塗工機等を用いて塗布する溶液塗工法；無溶剤状態で押出機等を用いて塗布するホットメルト塗工法等を採用することができるが、環境汚染の防止、省エネルギー、省資源等の観点から、ホットメルト塗工法による塗布が好ましい。

【0060】上記基材としては特に限定されず、例えば、紙；不織布；ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂等の合成樹脂フィルム；ポリウレタン樹脂、ポリクロロブレン樹脂、アクリル系樹脂等の合成樹脂発泡体等が挙げられる。

【0061】また、本発明のアクリル系粘着剤組成物のみをシート状に成形することにより、基材層を有さない

## 11

ノンサポートタイプの両面粘着テープとすることもできる。

【0062】本発明のアクリル系粘着剤組成物は、例えば、溶剤に溶解させた後、被着体に直接塗布し、被着体同士を貼り合わせた後に乾燥させて接着する溶剤型アクリル系接着剤組成物、無溶剤で加熱溶解させた後、被着体に塗布し、被着体同士を貼り合わせた後に冷却して接着するホットメルト型アクリル系接着剤としても好適に用いることができ、環境汚染の防止、省エネルギー、省資源等の観点から、無溶剤での使用が好ましい。

## 【0063】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

## 【0064】実施例1

(1) A-B-A型ブロック共重合体の合成  
n-ブチルアクリレート70重量部に、開始剤としてN, N-ジエチルジチオカルバメート0.2重量部、溶剤として酢酸エチル30重量部を三ツ口フラスコに投入し、20分間窒素バージを行った後、スリーワンモータを用いて攪拌翼を回転させながら、10ワットのUVランプを48時間照射して、Bブロックの重合を行った。反応終了後、反応物中にビニル基が存在しないことをNMRによって確認した。

【0065】得られた反応物にメチルメタクリレート30重量部、溶剤として酢酸エチル20重量部を加えて、10ワットのUVランプを48時間照射して、AブロックをBブロックにブロック共重合させ、Aブロックがメチルメタクリレート重合体であり、Bブロックがn-ブチルアクリレート重合体であるA-B-A型のブロック共重合体を合成した。反応終了後、反応物中にビニル基が存在しないことをNMRによって確認した。得られたブロック共重合体の重量平均分子量をGPC (LC-9A、島津製作所社製) により測定した。結果を表1に示した。

【0066】(2) 粘着テープ及び粘着シートの作製  
得られたブロック共重合体を、表面にコロナ処理を施したポリエステルフィルム(厚さ38 $\mu$ m、帝人社製)上にアプリケーターにより塗布し、110 $^{\circ}$ C $\times$ 5分間乾燥し、粘着剤層の厚さが50 $\mu$ mの粘着テープを作製した。

【0067】また、得られたブロック共重合体を、離型処理を施したポリエステルフィルム(厚さ38 $\mu$ m、リソテック社製)上にアプリケーターにより塗布し、110 $^{\circ}$ C $\times$ 5分間乾燥し、粘着剤層の厚さが100 $\mu$ mの粘着シートを作製し、これを積層することにより厚さ1mmのシートを得た。

【0068】得られた粘着テープのSP粘着力、保持力及びボールタック、並びに、得られたシートを用いてブロック共重合体の平均慣性半径を下記方法により評価し

## 12

た。結果を表1に示した。

## 【0069】評価方法

## 1. ステンレス板に対する粘着力

JIS Z 0237に準拠して、得られた粘着テープを、SUS304板に幅20mmで、2kgのゴムローラーによる1往復の荷重により貼り付け、23 $^{\circ}$ Cで20分間放置した後、測定温度23 $^{\circ}$ Cで、180 $^{\circ}$ C方向、引張速度300mm/分の条件で剥離強度を測定した。

## 【0070】2. 保持力

JIS Z 0237に準拠して、幅20mm、長さ100mmに裁断した粘着テープを、厚さ1.5mm、幅25mm、長さ100mmのSUS304板に接着長さ20mmで、2kgのゴムローラーによる1往復の荷重により貼り付け、23 $^{\circ}$ C-65%RHの雰囲気下に20分間放置した後、60 $^{\circ}$ C雰囲気下に20分間放置し、粘着テープが下側に垂れるようにして、60 $^{\circ}$ Cの恒温乾燥器中に垂直に懸垂し、粘着テープの下端に1kgの荷重をかけて放置し、1時間以内の落下時間(分)又は1時間後のズレ距離(mm)を測定した。

## 【0071】3. ボールタック

JIS Z 0237に準拠して、J. Dow法により、測定温度23 $^{\circ}$ Cで測定した。

## 【0072】4. 平均慣性半径

得られたシートを30 $\times$ 20mmにカットし、小角X線散乱測定装置(RINT-1400、リガク社製)を用いて、散乱強度の散乱角依存性(0.1 $^{\circ}$ ~1 $^{\circ}$ の範囲)を測定し、平均慣性半径を求めた。

## 【0073】実施例2

n-ブチルアクリレートを95重量部とし、メチルメタクリレートの代わりにアクリル酸を5重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして粘着テープ及びシートを得、評価した。結果を表1に示した。

## 【0074】比較例1

n-ブチルアクリレート70重量部、メチルメタクリレート30重量部、連鎖移動剤としてラウリルメルカプタン0.2重量部、及び、溶剤として酢酸エチル80重量部を、攪拌機、環流冷却管、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入口を備えた五ツ口フラスコ中に仕込み、攪拌溶解して均一混合物とした後、窒素ガスで約30分間バージして、均一混合物中に存在する酸素を除去した。

【0075】その後、窒素ガスでフラスコ内の空気を置換し、攪拌しながら昇温し、これを70 $^{\circ}$ Cに保持して、ベンゾイルパーオキサイド0.03重量部を1重量部の酢酸エチルに溶解させた溶液を、滴下ロートにより滴下した後、そのままの温度で10時間重合反応させ、ランダム共重合体の溶液を得た。

【0076】得られたランダム共重合体を用いたこと以外は、実施例1と同様にして粘着テープ及びシートを得、評価した。結果を表1に示した。

## 【0077】比較例2

n-ブチルアクリレートを95重量部とし、メチルメタクリレートの代わりにアクリル酸を5重量部としたこと以外は、比較例1と同様にして粘着テープ及びシートを得、評価した。結果を表1に示した。

#### 【0078】比較例3

N, N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-アジリジンカルボキシド) (相互薬工社製) を0.06重量部\*

\*添加し、ゲル分率(ポリマー成分に対する架橋による溶剤不要分の割合)を40%にしたこと以外は、比較例2と同様にして粘着テープ及びシートを得、評価した。結果を表1に示した。

#### 【0079】

#### 【表1】

|      | 分子量<br>(万) | ゲル分率 板に<br>対する粘着力<br>(g/20mm) | 保持力   | ボール<br>タック | 平均慣性<br>半径 (Å) |
|------|------------|-------------------------------|-------|------------|----------------|
| 実施例1 | 10         | 1050                          | 0.1mm | 11         | 500            |
| 実施例2 | 9.5        | 1370                          | 0.2mm | 12         | 1500           |
| 比較例1 | 11         | 900                           | 10分   | 8          | 散乱なし           |
| 比較例2 | 10.5       | 980                           | 15分   | 9          | 散乱なし           |
| 比較例3 | 10.5       | 750                           | 0.3mm | 5          | 散乱なし           |

#### 【0080】実施例3

ホットメルト型接着剤への応用

実施例1で合成したブロック共重合体から、真空乾燥器により酢酸エチルを除去し、ホットメルト型接着剤を得た。得られたホットメルト型接着剤の平均慣性半径、溶融粘度、凝集力、剥離強度及び熱安定性について、下記方法により評価した。結果を表2に示した。

#### 【0081】評価方法

##### 1. 平均慣性半径

得られたホットメルト型接着剤を1mm厚に塗布したものを、30×20mmにカットし、これを小角X線散乱測定装置(RINT-1400、リガク社製)を用いて、散乱強度の散乱角依存性(0.1~1°の範囲)を測定し、平均慣性半径を求めた。

##### 【0082】2. 溶融粘度

B型粘度計(東京計器社製)(回転数: 2.5rpm、ロータ: #HH4)を使用して、190℃における粘度を測定した。

##### 【0083】3. 凝集力

得られたホットメルト型接着剤を5×5×5mm角に切断して試験片を作り、垂直に保持したアルミニウム板に得られた試験片を貼付し、80℃のオープン中で12時間放置した後、試験片の垂れ長さを測定し、凝集力とした。

##### 【0084】4. 剥離強度

幅25mmに裁断したSUS板に、190℃に加熱溶融したホットメルト型接着剤を5gr/mで紐状に塗布し、直ちに、幅25mmに切り出したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを圧着して試験片とし、※

※常温にて、180°方向、引張速度50mm/分の条件で剥離強度を測定した。

#### 【0085】5. 熱安定性

得られたホットメルト型接着剤を、180℃の温度雰囲気下に96時間放置し、溶融粘度の変化、色の変化及び臭気を調べ、溶融粘度の変化、色の変化及び臭気が少なく熱安定性に優れていたものを○、熱安定性に劣っていたものを×とした。

#### 【0086】比較例4

窒素ガス雰囲気下において、スチレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを添加し、60℃で1時間重合した後、ブタジエン70重量部を含むシクロヘキサン溶液を加え、60℃で2時間重合した。その後更に、スチレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加し、60℃で1時間重合し、ブロック共重合体を合成した。なお、n-ブチルリチウムの添加量は、最終的に得られる共重合体のメルトフロー(温度200℃、荷重5kg、JIS K 6870)が、約10g/10分になるように調整した。

【0087】得られたブロック共重合体100重量部に、粘着付与樹脂(脂環族系石油樹脂、アルコンM100、荒川化学社製)250重量部、及び、パラフィン系プロセスオイル(PW 90、出光興産社製)100重量部を配合してホットメルト型接着剤を調製した。得られたホットメルト型接着剤について、実施例3と同様にして評価した。結果を表2に示した。

#### 【0088】

#### 【表2】



15

16

|      | 熱安定性 | 平均慣性<br>半径 (Å) | 熔融粘度<br>(cps) | 凝集力<br>(mm) | 剥離強度<br>(kg/25mm) |
|------|------|----------------|---------------|-------------|-------------------|
| 実施例3 | ○    | 500            | 850           | 0           | 6.1               |
| 比較例4 | ×    | 950            | 550           | 5           | 5.2               |

【0089】

【発明の効果】本発明のアクリル系粘着剤組成物は、上述の構成よりなるので、粘着性と凝集力の双方に優れ、また、耐久性を合わせ持つ粘着テープ又は粘着シートを提供することができる。また、このアクリル系粘着剤組

\* 成物は、加熱溶解し、溶解状態で被着体に塗布、圧着し、冷却することにより接着が完了するようなホットメルト型接着剤用途としても好適に使用することができる。

10

\*